

1 IAP20 Rec'd PCT/PTO 25 JAN 2006

Procédé de brasage d'un alliage Ti-Al

5 L'invention concerne un procédé pour fixer à la surface d'une première pièce en un premier matériau métallique un second matériau métallique en faisant fondre une brasure adaptée au second matériau, le premier matériau étant un alliage intermétallique Ti-Al.

10

L'alliage intermétallique γ -TiAl présente l'avantage, par rapport à d'autres alliages à base de titane, tels que l'alliage connu sous la dénomination TA6V, et aux alliages à base de nickel, utilisés habituellement pour fabriquer des composants de moteurs aéronautiques, de posséder une faible masse volumique, pour une résistance mécanique comparable à celle des aciers et des alliages de nickel précités, ce qui permet une réduction importante de la masse embarquée et donc de la consommation spécifique.

20

Cependant, les alliages intermétalliques de type TiAl ne peuvent être vissés, boulonnés ou rivetés sans risque de fissuration car ils sont fragiles à froid. Il est donc nécessaire d'utiliser une autre technique de liaison, à savoir collage, soudage ou brasage. Les assemblages collés ne peuvent être utilisés à des températures supérieures à 150 °C. Le soudage exige une compatibilité entre les matériaux à souder, qui n'existent pas par exemple entre les alliages à base de titane et les alliages à base de nickel, de cobalt et/ou de fer. Quant au brasage de ces mêmes matériaux, il se heurte à des difficultés du fait que le titane forme avec le nickel, le cobalt et le fer des eutectiques à bas points de fusion. Il est donc nécessaire d'avoir recours au brasage-diffusion.

35

US 4 869 421 A et EP 0 904 881 A décrivent des procédés de brasage limités à la liaison de deux pièces en aluminium de titane. US 5 318 214 A décrit un procédé de brasage appliqué notamment à l'assemblage d'une pièce en Ti_3Al et d'une pièce

en alliage de nickel commercialisé sous la dénomination Hastelloy X. Cependant, les présents inventeurs n'ont pas été en mesure d'obtenir une liaison en reproduisant le mode opératoire décrit dans ce document, Ti_3Al étant remplacé par $\gamma-TiAl$.

Le but de l'invention est de réaliser une liaison par brasage entre un premier matériau métallique qui est un alliage Ti-Al quelconque et un second matériau métallique qui peut être notamment un alliage de nickel, de cobalt, de fer ou de titane.

L'invention vise notamment un procédé du genre défini en introduction, et prévoit qu'on interpose une couche de nickel entre ladite première pièce et la brasure.

Des caractéristiques optionnelles de l'invention, complémentaires ou de substitution, sont énoncées ci-après:

- 20 - Le second matériau est sous forme d'une seconde pièce préexistante et dans lequel on presse la couche de nickel et la brasure entre les première et seconde pièces.
- Le second matériau est sous forme d'un revêtement qu'on applique sur l'ensemble formé par la première pièce, la couche de nickel et la brasure.
- La couche de nickel est sous forme d'une feuille préexistante.
- 30 - La couche de nickel est sous forme d'un revêtement.
- Le revêtement de nickel est déposé par voie électrolytique.
- 35 - La couche de nickel a une épaisseur d'au moins 30 μm et de préférence d'au moins 40 μm .
- Le second matériau est un alliage à base de nickel.

- On porte l'ensemble à traiter à une température supérieure à la température de fusion de la brasure pendant au moins dix minutes sous vide.

- 5 - On opère sous une pression résiduelle inférieure à 10^{-3} Pa.

L'invention a également pour objet une pièce métallique composite telle qu'on peut l'obtenir par le procédé tel que défini ci-dessus, comprenant un substrat en un alliage
10 intermétallique Ti-Al, recouvert d'une multiplicité de couches successives, à savoir une première couche contenant les phases α_2 -Ti₃Al, τ_2 -Ti₂AlNi et τ_3 -TiAlNi, des seconde, troisième et quatrième couches formées respectivement des phases τ_4 -TiAlNi₂ et γ' -Ni₃Al et de nickel, et une cinquième
15 couche de brasure reliant la quatrième couche à un autre matériau métallique.

La pièce selon l'invention peut comporter au moins certaines des particularités suivantes:

20

- Ladite première couche contient des îlots de α_2 -Ti₃Al dispersés dans une matrice polyphasée comprenant τ_2 -Ti₂AlNi et τ_3 -TiAlNi.

- 25 - Ladite première couche comprend une première sous-couche de α_2 -Ti₃Al et une seconde sous-couche polyphasée comprenant τ_2 -Ti₂AlNi et τ_3 -TiAlNi.

- Ladite première couche comprend une première sous-couche de
30 α_2 -Ti₃Al, une seconde sous-couche de τ_2 -Ti₂AlNi et une troisième sous-couche de τ_3 -TiAlNi.

- Ledit autre matériau métallique est un alliage à base de nickel.

35

Les caractéristiques et avantages de l'invention sont exposés plus en détail dans la description ci-après, avec référence aux dessins annexés.

La figure 1 est une vue en coupe schématique montrant deux pièces métalliques à assembler entre lesquelles sont interposées deux feuilles métalliques utilisées pour l'assemblage par le procédé selon l'invention.

5

La figure 2 est une vue analogue à la figure 1, montrant l'assemblage obtenu par le procédé selon l'invention.

Les deux pièces à assembler représentées sur la figure 1 sont une pièce 1 en aluminiure de titane et une pièce 4 en alliage à base de nickel. Selon l'invention, on dépose la pièce 1 sur un clinquant de nickel 2 dont l'épaisseur est de préférence d'au moins 40 μm . L'ensemble est ensuite déposé sur un feuillard 3 d'une brasure classique qui peut être par exemple l'un des alliages connus sous les désignations TiCuNi 70, TiNi 67 et MBF 1006, ou du borure de nickel BNi_3 ou l'eutectique argent-cuivre, et le tout est déposé sur la pièce 4. On place l'empilement obtenu dans un four sous vide d'air dont la pression résiduelle est inférieure à 10^{-3} Pa et on chauffe à une température supérieure au point de fusion de la brasure 3. Pour améliorer la qualité du joint brasé, on peut soumettre l'empilement à une légère compression. Une durée du palier de température d'environ une heure permet d'obtenir une solidification de la brasure par diffusion de ses constituants dans les autres couches (solidification isotherme), conduisant à la structure représentée sur la figure 2.

Sur la figure 2, une couche d'interdiffusion 5 adjacente au substrat d'aluminiure de titane 1 est formée d'îlots de $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 5-1 dispersés dans une matrice polyphasée 5-2 contenant les phases $\tau_2\text{-Ti}_2\text{AlNi}$ et $\tau_3\text{-TiAlNi}$. La couche 5 est suivie d'une couche continue 6 de la phase $\tau_4\text{-TiAlNi}_2$ puis d'une couche continue 7 de $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$, elle-même adjacente à la couche 2 de nickel pur. Entre cette dernière et la pièce 4 est interposée une couche 8 résultant de la diffusion des éléments de la brasure dans la couche 2 et dans la pièce 4.

Exemple 1

Cet exemple illustre le brasage d'une pièce en alliage γ -TiAl et d'une pièce en un alliage de nickel commercialisé sous la
5 dénomination Nimonic 75. Pour ce faire, on insère une feuille de nickel de 60 μm d'épaisseur entre une brasure de TiCuNi et la pièce en aluminium de titane, la pièce en alliage de nickel étant directement au contact de la brasure. L'ensemble est porté, sous une pression de 5 kPa, à une température de
10 1050 °C sous un vide meilleur de 10^{-3} Pa pendant deux heures. À l'interface TiAl/nickel, de l'aluminium migre depuis TiAl vers le nickel. Il se forme ainsi quatre couches contenant respectivement 35 %, 39 %, 26 % et 13 % d'aluminium en atomes. Il en résulte un ensemble stable et exempt de
15 fissures. Le titane ne semble pas avoir diffusé vers la brasure, sa teneur étant de 60 % en atomes à l'interface TiAl/Ni.

La feuille de nickel évite la diffusion de l'aluminium vers
20 l'alliage de nickel. La brasure présente des précipités peu nombreux répartis de façon non homogène. Elle est constituée de plusieurs phases de compositions différentes, enchevêtrées les unes dans les autres, à savoir :

25 - une phase gris foncé de composition atomique Ti 54 %, Ni 30 %, Cr 10 % ;

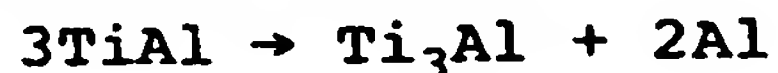
- une phase gris clair et une phase blanche, de compositions respectives Ni 45,5 %, Ti 38 % et Ni 62,5 %, Ti 26 %,
30 correspondant aux phases TiNi et Ti_3Ni du diagramme binaire Ti-Ni ; et

- une phase noire de composition Ti 87 %, Ni 9 % (β -Ti).

35 Du nickel diffuse de l'alliage de nickel vers la brasure, comme le montre la présence de précipités de chrome pur à l'endroit de l'interface initiale. Une phase est également présente contenant du nickel, du titane et du chrome ($\alpha\text{Ti} + \eta\text{-Ni}_3\text{Ti} + \gamma\text{-NiCr}$), le titane pouvant provenir soit de la

brasure, soit du TiAl, vraisemblablement de ce dernier, la zone de fusion de la brasure étant appauvrie en titane. Le brasage fait appel aux réactions suivantes :

5 du côté de l'aluminiure de titane



et du côté de l'alliage de nickel



soit la réaction globale



Le gradient de concentration en titane qui en résulte se manifeste par la présence de différents composés définis le long du chemin de diffusion, constituant les couches 5 à 7 décrites plus haut en relation avec la figure 2. On est en
15 présence d'un équilibre thermodynamique.

Des échantillons brasés ont été vieillis sous argon à 800 °C pendant 150 heures. La structure de l'interface alliage de nickel/brasure reste inchangée. La distance entre l'alliage
20 et la feuille de nickel diminue de 120 à 75 µm. Le front de diffusion du nickel a donc progressé. L'interface TiAl/nickel ne s'est pas déplacée, ce qui montre que la feuille de nickel arrête efficacement la diffusion de l'aluminium. L'homogénéité de la brasure est augmentée par le vieillissement.

25 Aucune évolution de l'interface alliage de nickel/brasure n'est constatée lorsque la durée de vieillissement est portée à 300 heures. La phase Ti-Ni-Cr, déjà réduite après 150 heures, est alors totalement redissoute dans sa matrice. Il
30 ne reste donc dans la matrice Ni₃Ti que des précipités de chrome.

Des essais mécaniques de cisaillements ont donné des valeurs de résistance $\tau = 221,4 \pm 7,5$ MPa. Un examen métallographique
35 après essai montre que les pièces brasées ne sont pas désolidarisées, mais que la fissuration produite a été déviée, de sorte qu'elle ne rendrait pas inutilisable un objet industriel obtenu selon cet exemple. Ceci indique que la couche de nickel joue le rôle d'un amortisseur qui absorbe

les contraintes thermomécaniques (par exemple dilatation) ou purement mécanique (cisaillement, fatigue).

Le remplacement de la brasure TiCuNi par un ruban de TiNi 67 conduit à une liaison ayant sensiblement la même structure.

Exemple 2

On procède comme dans l'exemple 1 en remplaçant la feuille de nickel par un dépôt électrolytique de nickel. Pour ce faire, on fait subir à l'aluminiure de titane un prétraitement par sablage suivi d'une activation dans une solution aqueuse contenant 40 % d'acide nitrique et 3, 6 % d'acide fluorhydrique en masse. Le dépôt est effectué dans une solution de sulfamate de nickel bain mort prêt à l'emploi commercialisé par la Société Frappaz-Imaza, à une température de 45 °C et sous une densité de courant de 3 A/dm². Des essais préliminaires ayant montré que l'épaisseur de nickel devaient être au moins de 30 µm, on a choisi une valeur de 40 µm.

À l'issue du traitement de brasage, on obtient la même succession de couches que dans l'exemple 1, quelle que soit la brasure utilisée, TiCuNi 70 ou TiNi 67.

Exemple 3

En procédant comme dans l'exemple 2, on dépose une couche de nickel d'une épaisseur d'environ 50 µm sur une pièce en un alliage de nickel commercialisé sous la dénomination Hastelloy X. On utilise comme brasure l'eutectique argent-cuivre dont le point de fusion est 790 °C. Les points de fusion des différents eutectiques qui peuvent se former avec le titane sont les suivants : Ag-Ti 960 °C, fusion non eutectique, Cu-Ti 885 °C et 960 °C, NiTi 942 °C. La feuille de brasure est interposée entre le revêtement de nickel et une pièce en γ-TiAl et l'ensemble est porté à une température de 820 °C, inférieure de 65 °C au plus bas des points de fusion ci-

dessus, sous une pression mécanique de 5 kPa et un vide meilleur que 10^{-3} Pa pendant une heure. À l'issue de ce traitement, l'examen métallographique montre une liaison parfaite présentant les mêmes couches contenant Ti et Al que précédemment, et, en contact avec l'alliage de nickel, une couche de AgCu suivie d'une couche de NiCuAg. Si on remplace la brasure Ag-Cu par de l'argent pur, avec une pression d'accostage d'environ 1 MPa, la couche adjacente à l'alliage de nickel et de l'argent, suivie d'une couche de γ -Ni.

10

Dans les deux cas, la couche de nickel, en équilibre thermodynamique avec l'aluminiure de nickel, agit en absorbant les contraintes mécaniques comme indiqué plus haut.

15 Exemple 4

Cet exemple concerne le brasage de γ -TiAl avec un alliage de nickel commercialisé sous la dénomination N 18, et vise à résoudre le problème difficile, compte tenu de la fragilité à froid des alliages de type γ -TiAl, de la fixation des aubes mobiles de compresseurs de turbines aéronautiques sur des disques en alliage N 18, ce dernier étant un alliage à base de nickel contenant en masse 15,5 % de cobalt, 11,5 % de chrome, 6,5 % de molybdène, 4,3 % d'aluminium, 4,3 % de titane et des traces de zirconium, de carbone, de bore et de hafnium.

On procède comme dans l'exemple 2 en remplaçant l'alliage Nimonic 75 par l'alliage N 18 et en utilisant comme brasure TiNi 67. À l'issue de ce traitement, l'interface TiAl/Ni est semblable à celle obtenue dans les exemples précédents. La zone de diffusion entre l'alliage de nickel et la brasure est composée de précipités de titane et de phase chrome-molybdène. L'assemblage peut fonctionner à des températures de 800 °C pendant plus de 300 heures.

Exemple 5

Cet exemple illustre la formation sur une pièce en γ -TiAl d'une barrière de protection contre l'oxydation et la corrosion à chaud.

On réalise un revêtement de nickel sur un échantillon de γ -TiAl comme décrit dans l'exemple 2, et on recouvre ce revêtement d'une feuille de brasure TiNi 67, puis d'une feuille d'une épaisseur de 0,1 mm obtenue par frittage à partir d'un alliage de type MCrAlY disponible sous la dénomination AMDRY 997, qui est un alliage à base de nickel contenant en masse 23 % de cobalt, 20 % de chrome, 8,5 % d'aluminium, 4 % de tantale et 0,6 % d'yttrium. Un traitement thermique sous vide est effectué comme décrit dans l'exemple 2. À l'issue de ce traitement, l'examen métallographique montre une liaison parfaite présentant la séquence de couches déjà décrite du substrat TiAl jusqu'à la feuille de nickel. La feuille de MCrAlY est fortement adhérente et peut ainsi assurer une protection contre l'oxydation et la corrosion à chaud, notamment en présence de phases condensées ou non contenant du chlore.

En variante, l'alliage MCrAlY, au lieu d'être appliqué sous forme d'une feuille, peut être projeté au moyen d'une torche à plasma comme connu en soi.

Revendications

1. Procédé pour fixer à la surface d'une première pièce (1) en un premier matériau métallique un second matériau métallique (4) en faisant fondre une brasure (3) adaptée au second matériau, le premier matériau étant un alliage intermétallique Ti-Al, caractérisé en ce qu'on interpose une couche de nickel (2) entre ladite première pièce (1) et la brasure (3).
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le second matériau est sous forme d'une seconde pièce préexistante (4) et dans lequel on presse la couche de nickel (2) et la brasure (3) entre les première et seconde pièces (1, 4).
3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le second matériau est sous forme d'un revêtement qu'on applique sur l'ensemble formé par la première pièce, la couche de nickel et la brasure.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche de nickel est sous forme d'une feuille préexistante (2).
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la couche de nickel est sous forme d'un revêtement.
6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le revêtement de nickel est déposé par voie électrolytique.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche de nickel (2) a une épaisseur d'au moins 30 μm et de préférence d'au moins 40 μm .
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le second matériau est un alliage à base de nickel.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on porte l'ensemble à traiter à une température supérieure à la température de fusion de la brasure pendant au moins dix minutes sous vide.

5

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel on opère sous une pression résiduelle inférieure à 10^{-3} Pa.

10 11. Pièce métallique composite telle qu'on peut l'obtenir par le procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant un substrat (1) en un alliage intermétallique Ti-Al, recouvert d'une multiplicité de couches successives, à savoir une première couche (5) contenant les phases α_2 -Ti₃Al, τ_2 -Ti₂AlNi et τ_3 -TiAlNi, des seconde, troisième et quatrième
15 couches (6, 7, 2) formées respectivement des phases τ_4 -TiAlNi₂ et γ' -Ni₃Al et de nickel, et une cinquième couche (8) de brasure reliant la quatrième couche (2) à un autre matériau métallique (4).

20 12. Pièce selon la revendication 11, dans laquelle ladite première couche (5) contient des îlots (5-1) de α_2 -Ti₃Al dispersés dans une matrice polyphasée (5-2) comprenant τ_2 -Ti₂AlNi et τ_3 -TiAlNi.

25 13. Pièce selon la revendication 11, dans laquelle ladite première couche comprend une première sous-couche de α_2 -Ti₃Al et une seconde sous-couche polyphasée comprenant τ_2 -Ti₂AlNi et τ_3 -TiAlNi.

30 14. Pièce selon la revendication 11, dans laquelle ladite première couche comprend une première sous-couche de α_2 -Ti₃Al, une seconde sous-couche de τ_2 -Ti₂AlNi et une troisième sous-couche de τ_3 -TiAlNi.

35 15. Pièce selon l'une des revendications 11 à 14, dans laquelle ledit autre matériau métallique (4) est un alliage à base de nickel.

1/1

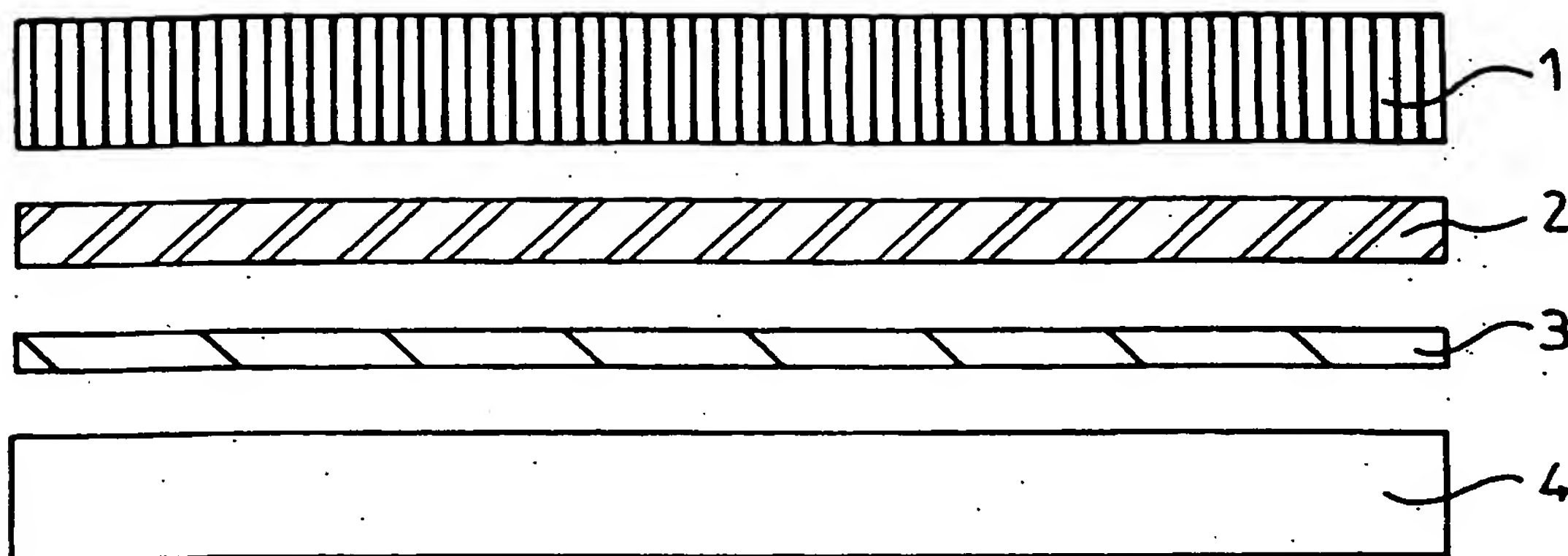


FIG. 1

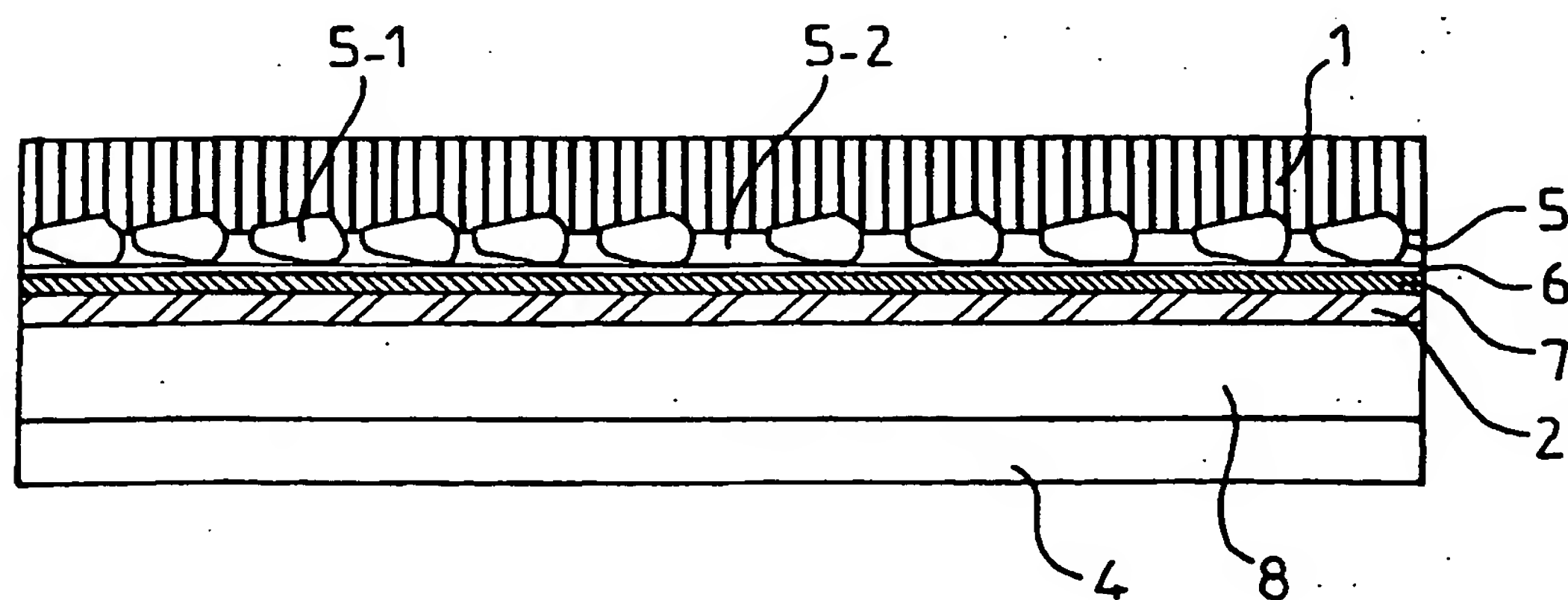


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PC/FR2004/001854

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B23K20/233 B23K1/00 B23K35/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B23K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 502 426 A (ROCKWELL INTERNATIONAL CORP.) 9 September 1992 (1992-09-09) the whole document	1-15
A	US 5 525 779 A (SANTELLA ET AL.) 11 June 1996 (1996-06-11) example 1	1-15
A	US 6 291 086 B1 (NGUYEN-DINH) 18 September 2001 (2001-09-18) example 1	1-15
A	US 4 869 421 A (NORRIS ET AL.) 26 September 1989 (1989-09-26) cited in the application the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 January 2005

Date of mailing of the international search report

14/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Herbreteau, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/001854

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0502426	A	09-09-1992	DE 69218819 D1	15-05-1997
			DE 69218819 T2	17-07-1997
			EP 0502426 A1	09-09-1992
			JP 4362147 A	15-12-1992
			US 5289967 A	01-03-1994
<hr/>				
US 5525779	A	11-06-1996	NONE	
<hr/>				
US 6291086	B1	18-09-2001	AU 6863298 A	30-10-1998
			TW 412454 B	21-11-2000
			WO 9845081 A1	15-10-1998
<hr/>				
US 4869421	A	26-09-1989	NONE	
<hr/>				

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/001854

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 B23K20/233 B23K1/00 B23K35/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B23K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 502 426 A (ROCKWELL INTERNATIONAL CORP.) 9 septembre 1992 (1992-09-09) le document en entier	1-15
A	US 5 525 779 A (SANTELLA ET AL.) 11 juin 1996 (1996-06-11) exemple 1	1-15
A	US 6 291 086 B1 (NGUYEN-DINH) 18 septembre 2001 (2001-09-18) exemple 1	1-15
A	US 4 869 421 A (NORRIS ET AL.) 26 septembre 1989 (1989-09-26) cité dans la demande le document en entier	1-10

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 janvier 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/03/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Herbreteau, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/001854

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0502426	A	09-09-1992	DE 69218819 D1 DE 69218819 T2 EP 0502426 A1 JP 4362147 A US 5289967 A	15-05-1997 17-07-1997 09-09-1992 15-12-1992 01-03-1994
US 5525779	A	11-06-1996	AUCUN	
US 6291086	B1	18-09-2001	AU 6863298 A TW 412454 B WO 9845081 A1	30-10-1998 21-11-2000 15-10-1998
US 4869421	A	26-09-1989	AUCUN	